



MINISTERIE VAN ECONOMISCHE ZAKEN

N^o

844.200

Internat. Klassif.: D 06 M

Ter inzage
gelegd op:

17-1-1977

De Minister van Economische Zaken;

*Gezien de octrooiwet van 24 mei 1854:**Gezien het Unieverdrag tot bescherming van de nijverheidseigendom;**Gezien het proces-verbaal op 16 juli 1976 te 11 uur
bij de Dienst voor de Nijverheidseigendom opgemaakt;***BESLUIT :****Artikel 1. — Er wordt aan : PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER,
Temselaan 100, 1820 Strombeek-Bever,****vert. door de Bureaus Vander Haeghen te Brussel,****een uitvindingsoctrooi verleend voor: Werkwijze voor het bereiden van een textiel-
behandelingspreparaat,****dewelke zij verklaart het voorwerp uitgemaakt te hebben van octrooiaanvra-
gan ingediend in Groot-Brittannië op 16 juli 1975, nr. 29 854/75 en op
4 juni 1976, nrs 23 174/76 en 23 171/76, op naam van The Procter & Gamble
Company waarvan zij de rechtverkrijgende is.****Artikel 2. — Dit octrooi wordt hem verleend zonder vooronderzoek, op zijn eigen
verantwoording, zonder waarborg hetzij voor de wezenlijkheid, de nieuwigheid of de ver-
diensten der uitvinding, hetzij voor de nauwkeurigheid der beschrijving, en onverminderd
de rechten van derden.****Bij dit besluit moet het dubbel gevoegd blijven van de beschrijving en van de
tekeningen der uitvinding, door de belanghebbende getekend, en tot staving van zijn
octrooiaanvraag ingediend.**

Brussel, de 17 januari 1977.

BIJ SPECIALE MACHTIGING:

De Directeur

A. SCHURMANS

044200

Case E-111X Silicone in textile
softeners as ironing aids
(DUMBRELL, LECLERCQ, DE BAKKER)

BESCHRIJVING

Behorende bij een aanvraag om

BELGISCH OCTROOI

Ten name van : PROCTER & GAMBLE EUROPEAN TECHNICAL CENTER

Betreffende : Werkwijze voor het bereiden van een textiel=
behandelingspreparaat.

Voorgestelde benaming:

UITVINDINGSOCTROOI

Prioriteit van drie Britse octrooiaanvragen nr
29854/75 ingediend op 16 juli 1975, nr 23174/76
ingediend op 4 juni 1976 en nr 23171/76 eveneens
ingediend op 4 juni 1976 *of naam van The Procter &
Gamble Company.*

"Werkwijze voor het bereiden van een textielbehandelingspreparaat".

De uitvinding heeft betrekking op preparaten en een werkwijze voor het behandelen van wasgoed in een waterbad, bijvoorbeeld de laatste spoeling na een wasprogramma, ter verbetering van verschillende eigenschappen van het wasgoed.

5 Het is reeds een aantal jaren bekend, dat men wasgoed zachter kan doen aanvullen door het te behandelen in een verdunde oplossing of dispersie van bepaalde kationogene kwaternaire ammoniumderivaten en hiertoe heeft men aan het spoelwater toe te voegen preparaten in de handel gebracht.

10 Volgens de uitvinding kan men nu op dit gebied extra voordelen bereiken door middel van een onverwachte combinatie van wasverzorgende bestanddelen. Deze voordelen kunnen inhouden, dat het wasgoed makkelijker strijkbaar is, antistatische eigenschappen heeft, aangenamer aanvoelt en/of vuilafstotende eigenschappen heeft. Het lijkt, dat men een
15 "beter strijkbaar zijn" van wasgoed herkent aan een combinatie van tenminste drie factoren, te weten het aantal te verwijderen kreuken is kleiner, de kreuken worden gemakkelijker verwijderd (bijvoorbeeld met minder druk op het strijkijzer), of worden vollediger verwijderd en het over het wasgoed doen glijden van het strijkijzer kost minder moeite.

20 "Aangenamer" aanvoelen kan stellig worden waargenomen door ervaren beoordelaars, hoewel het niet gemakkelijk is het gevoel of de combinatie van gevoelens, die zij waarderen, in woorden weer te geven. Antistatische en vuilafstotende eigenschappen maken het makkelijker het wasgoed vuilvrij te maken en te houden.

25 De combinatie van bestanddelen van de uitvinding betreft de aanwezigheid van zowel een kationogene verbinding met een of meer alkylgroepen met lange keten en een polysiloxan als nader gedefinieerd.

30 Men heeft polysiloxanen reeds gebruikt voor het



ver krijgen van een aantal verschillende eigenschappen, bijvoorbeeld als waterdichtmakende middelen en als "strijkhelpmiddelen", maar daarbij brengt men ze gewoonlijk tijdens de vervaardiging of tijdens de vervaardiging van kledingstukken op het weefsel aan in de vorm van tamelijk geconcentreerde dispersies of oplossingen van polysiloxanen, hetzij door werkwijzen als klotsen, hetzij door opspoeien. Met andere woorden, de bekende behandelingen berusten op behandeling met tamelijk geconcentreerde, bijvoorbeeld 2-3 gew.% en meer dispersies of oplossingen van polysiloxanen teneinde ervoor te zorgen, dat er enig polysiloxan op het weefseloppervlak achterblijft. Bij het waterdicht maken wordt het weefsel vervolgens ter verknoping of harding van het polysiloxan met katalysatoren behandeld. Indien men normale, technische polysiloxanen op weefsels aanbrengt vanuit verdunde systemen op waterbasis, zijn zij niet bruikbare mate substantief, d.w.z. in de in het weefsel achterblijvende vloeistof is er voor het verkrijgen van enig waarneembaar effect onvoldoende polysiloxan aanwezig en de voordelige uitwerking van het polysiloxan op het weefsel wordt dan ook sterk verminderd of gaat verloren.

Er werd nu gevonden, dat wanneer men een polysiloxan, zelfs in zeer geringe concentratie, opneemt in een bad, dat bepaalde, op weefsel substantieve kationogene textielverzachters bevat en polysiloxan en verzachter in bepaalde hoeveelheden gebruikt, het polysiloxan samen met de textielverzachter de neiging heeft naar het weefseloppervlak te migreren en daarop substantief en geconcentreerd te worden. Aldus kan men een zeer gewenst algeheel effect bereiken, waaronder zowel een verzachtende werking als de bovengenoemde verdere gunstige eigenschappen. Deze laatste kunnen worden gevarieerd door het polysiloxan te variëren.

De uitvinding heeft betrekking op een textielbehandelingsmiddel, dat een dispersie in water is en dat bevat:

- a. een op weefsel substantieve kationogene verbinding in de vorm van
 1. weefselverzachtend kwaternair ammoniumzout met de algemene formule I, waarin
 - I. R en R_1 elk een rechte of vertakte $C_{12}-C_{20}$ alkylgroep voorstellen,
 - II. R_2 en R_3 onafhankelijk van elkaar, een C_1-C_3 alkyl of benzyl voorstellen en X een anion voorstelt,

of waarin

II. R een rechte of vertakte $C_{18}-C_{24}$ alkylgroep voorstelt en R_1 dezelfde betekenis heeft als R_2 en R_3 in I. boven, terwijl R_2 en R_3 bovengenoemde betekenis behouden, of waarin

III. R_2 en R_3 samen met het stikstofatoom een heterocyclische 5- of 6-ring vormen en R en R_1 dezelfde betekenis hebben als onder I. boven, of waarin

IV. R_1 , R_2 en R_3 samen met het stikstofatoom een heterocyclische 5- of 6-ring vormen en R een rechte of vertakte $C_{18}-C_{24}$ alkylgroep voorstelt,

2. weefselverzachtende imidazoliniumverbinding met de algemene formule 2, waarin R_4 waterstof of een rechte of vertakte C_8-C_{25} alkylgroep voorstelt, R_5 een C_1-C_4 alkylgroep voorstelt, R_6 waterstof of een C_1-C_4 alkylgroep voorstelt, R_7 een rechte of vertakte C_8-C_{25} alkylgroep voorstelt en X^- een anion voorstelt,

3. weefselverzachtend, gesubstitueerd polyaminezout met de algemene formule 3, waarin R_8 een rechte of vertakte $C_{10}-C_{22}$ alkylgroep of alkenylgroep voorstelt, R_{10} , R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_3 alkyl, $(C_2H_4O)_p H$ of $(C_3H_6O)_q H$ voorstellen, waarbij $p + q \leq 25$ en

terwijl R_9 dezelfde betekenis heeft als R_8 of als R_{10} , R_{11} en R_{12} , n 0 tot 8 is, n 2 tot 6 is en (X^-) een of meer anionen voorstelt met een totale lading, die die van de stikstofatomen compenseert,

4. een polyalkyleeniminezout met de formule 4, waarin $R_{13} H$ of een C_1-C_4 -alkylgroep voorstelt, r een heel getal van 2 tot en met 6 is, s tenminste 2 is en x de boven onder 3. genoemde betekenis heeft,

of een mengsel daarvan en

b. een emulsie van een in hoofdzaak lineaire di(C_1-C_5)



5

alkyl- of C_1-C_5 alkylarylpolysiloxan waarin de alkylgroepen geheel of gedeeltelijk gefluoresceerd kunnen zijn en gesubstitueerd kunnen zijn met kationogene stikstofhoudende groepen, terwijl de siloxan een viscositeit van tenminste 100 centistokes heeft,

bij een gewichtsverhouding van component b. tot component a. van 20:1 tot 1:500.

10

Normaliter bedraagt de gewichtsverhouding van component b. tot component a. 5:1 tot 1:10 en bij voorkeur 2:1 tot 1:10, liefst 1:1 tot 1:3.

Op weefsel substantief kationogeen bestanddeel.

15

Tot de geschikte kationogene verbindingen horen die, welke men gewoonlijk gebruikt in aan het spoelwater toe te voegen textielverzachtingsmiddelen. Hiertoe behoren kwaternaire ammoniumzouten met de algemene formule i, waarin hetzij a. R_2 en R_3 (die hetzelfde of verschillend kunnen zijn) methyl, ethyl, propyl of benzyl voorstellen en hetzij R en R_1 elk een rechte of vertakte alkylgroep met 12 tot 20 koolstofatomen voorstellen, hetzij R een rechte of vertakte alkylgroep met 18 tot 24 koolstofatomen en R_1 methyl, ethyl, propyl of benzyl voorstelt, hetzij b. R_2 en R_3 samen met het stikstofatoom een heterocyclische 5- of 6-ring voorstellen en R en R_1 dezelfde betekenis hebben als onder a., hetzij c. R_1 , R_2 en R_3 samen met het stikstofatoom een heterocyclische 5- of 6-ring vormen en R een rechte of vertakte alkylgroep met 18 tot 24 koolstofatomen voorstelt en X^- een anion is. De alkylgroep met lange keten kan afkomstig zijn uit natuurlijke vetten, bijvoorbeeld kokosvet, of liever talk, of uit aardolie, of synthetisch zijn verkregen.

30

Bij een voorkeursgroep van zouten met de formule i stellen R en R_1 elk een alkylgroep met 16 tot 18 koolstofatomen voor, stellen R_2 en R_3 elk methyl voor en stelt X^- Cl^- , Br^- of $OSO_3CH_3^-$ voor.

Andere anionen zijn bijvoorbeeld nitriet, acetaat en fosfaat.

35

Goede voorbeelden van kationogene verzachters, die met name de voorkeur verdienen, zijn:

talktrimethylammoniumchloride,
talkdimethyl(3-talkalkoxypropyl)ammoniumchloride,
ditalkdimethylammoniumchloride,
ditalkdimethylammoniummethylsulfaat,
eicosyltrimethylammoniumchloride en
dieicosyldimethylammoniumchloride.

Voorbeelden van andere geschikte kationogene verzachters zijn

ditetradecyldimethylammoniumchloride,
dipentadecyldimethylammoniumchloride,
didodecyldiethylammoniumchloride,
didodecyldipropylammoniumchloride,
ditetradecyldiethylammoniumchloride,
ditetradecyldipropylammoniumchloride,
ditalkdiethylammoniumchloride,
ditalkdipropylammoniumchloride,
talkdimethylbenzylammoniumchloride,
talkdiethylbenzylammoniumchloride,
didodecyldiethylammoniumacetaat,
talktrimethylammoniumacetaat,
talkdimethylbenzylammoniumnitriet en
ditalkdipropylammoniumfosfaat.

Er zijn nog andere kationogene verzachters bekend met de formule 1, waaronder variaties, waarin R en R₁ ook een fenylradikaal of een hydroxygesubstitueerde alkyl met 1,2 of 3 koolstofatomen kunnen voorstellen.

Er zijn nog vele andere verzachtende kationogene kwaternaire ammoniumverbindingen bekend, die men kan gebruiken, bijvoorbeeld alkyl (C₁₂ tot C₂₀)-pyridiniumchloriden, alkyl (C₁₂ tot C₂₀)-alkyl- (C₁ tot C₃)-morfoliniumchloriden en kwaternaire derivaten van aminozuren en aminoesters.

Kationogene kwaternaire imidazoliniumverbindingen zijn ook als verzachters in de onderhavige preparaten geschikt. De structuur van deze verbindingen is niet geheel vastgesteld, maar aangenomen wordt, dat zij hetzij de formule 2, hetzij de formule 2a hebben, waarin R₄ waterstof of alkyl met 8 tot 25, bij voorkeur tenminste 15 koolstof-

atomen voorstelt, R_5 alkyl met 1 tot 4, bij voorkeur 1 of 2 koolstofatomen voorstelt, R_6 alkyl met 1 tot 4 koolstofatomen of waterstof voorstelt, R_7 alkyl met 8 tot 25, bij voorkeur tenminste 15 koolstofatomen voorstelt en X^- een anion, bij voorkeur methylsulfaat of chloride voorstelt.

- 5 Andere geschikte anionen zijn bijvoorbeeld bromide, acetaat, nitriet en fosfaat. De voorkeur gaat in het bijzonder uit naar de verbindingen met de formule 2, waarin R_4 en R_7 beide alkyl voorstellen met 16 tot 25 (in het bijzonder 16 tot 18 of 20 tot 22) koolstofatomen.

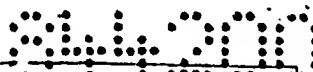
- Nog een andere groep van op weefsel substantieve kationogene verbindingen, geschikt voor gebruik bij de uitvinding, wordt
10 gekenmerkt door de algemene formule 3, waarin R_8 een rechte of vertakke $C_{10}-C_{22}$ alkylgroep of alkenylgroep voorstelt, R_{10} , R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_3 alkyl, $(C_2H_4O)_p H$ of $(C_3H_6O)_q H$ voorstellen, waarbij $p + q$ 25 en waarin niet alle groepen R_{10} , R_{11} en R_{12} C_1-C_3
15 alkyl voorstellen, R_9 dezelfde betekenis heeft als R_8 of R_{10} , R_{11} en R_{12} , m 0 tot 8 is, n 2 tot 6 is en X^- een of meer anionen voorstelt, waarvan de totale lading die van de stikstofatomen compenseert.

- Een voorkeursgroep van verbindingen uit bovengenoemde reeks zijn de weefselverzachtende polyaminezouten, te weten die verbindin-
20 gen met de formule 3, waarin tenminste een van de groepen aan elk stikstofatoom een waterstofatoom is. Sterk de voorkeur verdienende verbindingen van dit type zijn de diaminezuuradditie-zouten, waarin m in de formule 3 0 is.

- Diaminezuuradditie-zouten zijn de additieproducten,
25 die worden gevormd, als bepaalde zuren aan de aminoresten van de diaminen worden geaddieerd onder vorming van mono- of diammoniumzouten.

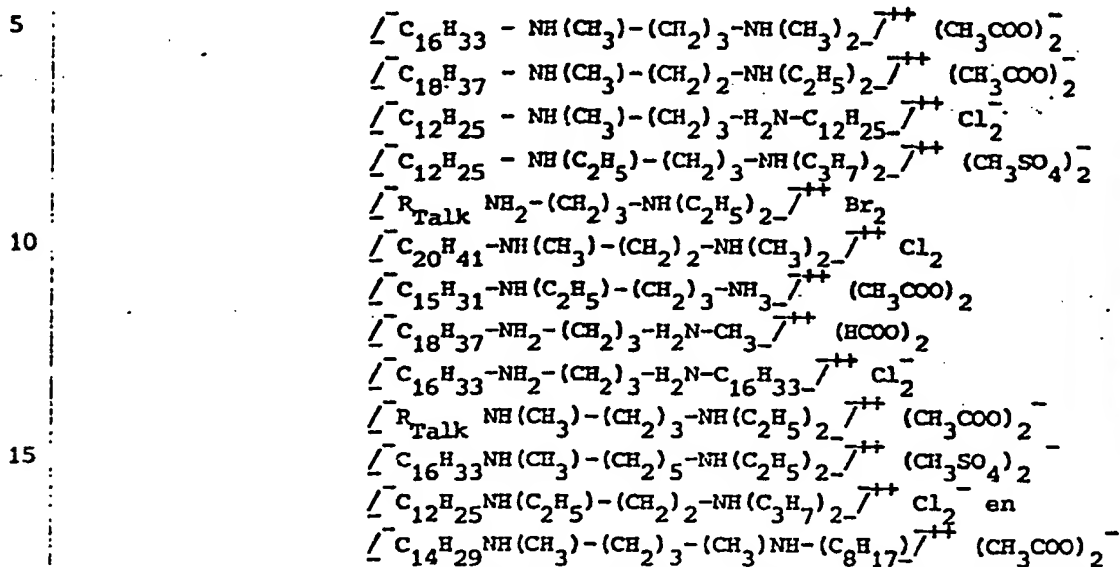
- De diaminezuuradditie-zouten kunnen gedeeltelijke zuuradditie-zouten zijn (te weten slechts een stikstofatoom is met zuur gekwaterniseerd) of volledige zuuradditie-zouten zijn (te weten beide
30 stikstofatomen zijn met zuur gekwaterniseerd).

- Men kan een aantal zuren voor het vormen van de zuuradditie-zouten gebruiken, mits het anion van het gevormde diaminezuur-additie-zout stabiel is onder de bij het spoelen van het wasgoed heersende omstandigheden en de spoling niet stoort. Tot de geschikte zuren behoren
35 zowel organische als anorganische zuren als zoutzuur, azijnzuur, zwavelzuur, melkzuur, stearinezuur, mierenzuur, citroenzuur en nog een aantal



andere. Zuren, die met name de voorkeur verdienen voor de vorming van diaminezuuradditie-zouten zijn azijnzuur en zoutzuur.

Goede voorbeelden van dergelijke diaminezuuradditie-zouten zijn:



In bovenstaande opsomming stelt R_{Talk} de alkylgroep, die van talkvetzuur is afgeleid voor.

20 Andere voorbeelden van geschikte verbindingen zijn die, waarin het oorspronkelijke amine N-tetradecyl, N'-propyl-1,3-propaandiamine, N-eicosyl, N,N',N'-triethyl-1,2-ethaandiamine of N-octadecyl, N,N', N'-tripropyl-1,3-propaandiamine, is.

25 De vorm, waarin het diaminezuuradditiesout wordt verkregen is kritisch. Het diaminezuuradditiesout kan in situ uit diaminen worden gevormd tijdens de bereiding van de onderhavige wasverzorgingspreparaten op waterbasis of kan eventueel, bijvoorbeeld in de zuuradditiesout worden verkregen uit de handel (bijvoorbeeld Duomac T van Armour-Hess Co). Men kan natuurlijk mengsels van diaminezuuradditiesouten als anti-
30 statisch middel in de preparaten van de uitvinding opnemen.

De volledige diaminezuuradditiesouten (te weten de dizuurzouten) verdienen de voorkeur in het bijzonder aangezien deze stoffen de vorming mogelijk maken van zeer stabiele, heldere, vloeibare wasverzorgingspreparaten op waterbasis.

35 Wasverzorgingspreparaten op waterbasis, die de voorkeur verdienen, bevatten diaminezuuradditiesouten, waarin R_1 alkyl voorstelt

met 16 tot 18 koolstofatomen en R_2 , R_3 en R_4 waterstof of alkyl met 1 tot 2 koolstofatomen voorstellen en n 2 of 3, liefst 3 is.

5 Diaminezuuradditieozouten, die men volgens de uitvinding kan gebruiken, zijn in de handel verkrijgbaar onder een aantal namen, waaronder Duomeens en Duomacs (van Armour-Hess Co.) en Dinozem en Dinoremac (van CECA/Pierrefitte-Auby). Bovendien kan men de oorspronkelijke diaminen op bekende wijzen bereiden, bijvoorbeeld als beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 2.267.205 en 2.246.524.

10 Ook onder de polymeren met de formule 3 vallen volledig gesubstitueerde, d.w.z. gekwaterniseerde verbindingen. Als boven aangegeven bevatten deze polykwaternaire verbindingen niet uitsluitend C_1 - C_3 alkylsubstituenten, maar ook een hoeveelheid polyalkenoxysubstitutie, die polyethenoxy, polypropenoxy of een mengsel daarvan kan zijn en waarin elke polyalkenoxyketen uit ten hoogste 25 eenheden bestaat.

15 Ook polyalkyleenimineozouten zijn van waarde voor de uitvinding gebleken. Deze zouten hebben de algemene formule 4, waarin R_{13} een C_1 - C_4 alkyleengroep voorstelt, r het totale aantal koolstofatomen in de twee groepen R_{13} is, s tenminste 2 is en X bovengenoemde betekenis heeft. Bij voorkeur is R_{13} methyleen en heeft s een waarde van 8 tot 16.
20 Onder de omstandigheden, waaronder deze zuuradditieozouten worden gevormd, kan de eindstandige ring worden geopend en kan het waterstofion migreren naar een van de R_{13} groepen onder vorming van een eindstandige alkylgroep onder achterlating van een geprotoneerd stikstofatoom.

25 Polysiloxanbestanddeel.

Als reeds gezegd is het polysiloxanbestanddeel een emulsie in water van een in hoofdzaak lineair polydialkyl- of alkylarylsiloxan, waarin de alkylgroepen 1 tot 5 koolstofatomen kunnen bevatten en geheel of gedeeltelijk gefluoreerd kunnen zijn. Geschikte polysiloxanen
30 zijn polydimethylsiloxanen met een viscositeit bij 25°C van 100 tot 200.000 centistokes, bij voorkeur ten hoogste 120.000 centistokes en liefst in het gebied van 1000 tot 5000 centistokes. Fluorpolysiloxanen met een viscositeit van tenminste 100 centistokes zijn ook geschikt.

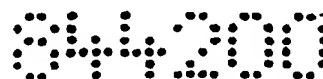
Als reeds gezegd verbetert de combinatie van een op
35 weefsel substantieel textielverzachtende kwaternaire ammoniumverbinding en een polysiloxan van bovengenoemd type de substantiviteit van laatstgenoemde stof belangrijk. Men veronderstelt, dat deze vergote stabiliteit

ontstaat uit een "dragereffect", waardoor de positief geladen molekulen van de weefselverzachter zich met de polysiloxanmolekulen associëren en deze naar het weefseloppervlak doen migreren. Proeven hebben echter aangetoond, dat de verdeling van deze combinatie op het weefsel minder dan optimaal is, d.w.z. sommige weefselgebieden ontvangen een hoge concentratie aan polysiloxan, terwijl andere weinig of geen polysiloxan ontvangen.

Er werd echter gevonden, dat de ionenladingseigenschappen van het in de combinatie gebruikte polysiloxan belangrijk zijn voor het bepalen van zowel de mate van afzetting als de gelijkmatigheid van de verdeling van het polysiloxan en derhalve van de eigenschappen van een daarmee behandeld weefsel.

Dit wordt toegelicht aan de volgende tabel, waarin de adsorptie van verschillende polysiloxanen aan katoenweefsel vanuit een 0,2 gew.% polysiloxanoplossing in water is gemeten als een functie van de tijd.

		Gew.% geadsorbeerd na			
		2	10	15	30 minuten
20	Nietionogeen geëmulgeerd polydimethylsiloxan	10	10	10	10
	u = 1000 cs	10	10	10	10
25	Kationogeen geëmulgeerd polydimethylsiloxan				
	u = 28.000 cs	65	85	86	88
	u = 62.500 cs	80	100	100	100
30	α, ω -dipyridinium polydimethylsiloxan (Hoog viskeuze vloeistof, molekulgewicht ongeveer 3000)	86	100	100	100
	Amino functioneel polysiloxan (DC 929, geleverd door Dow Corning als hoog viskeuze vloeistof en bestaande uit polydimethylsiloxan met primaire en secundaire aminogroepen met een substitutiegraad van ongeveer 0,008)	100	100	100	100



Men ziet, dat polysiloxanen met kationogeen karakter de sterkste neiging tot afzetting vertonen.

Als reeds gezegd zijn polysiloxanen die van waarde zijn gebleken voor het aangenaam doen aanvoelen van wasgoed in hoofdzaak
5 lineair en zijn zij bij voorkeur polydialkylsiloxanen, waarin de alkyl-
groep meestal methyl is. Dergelijke polysiloxanen worden technisch vaak
bereid door emulsiepolymerisatie onder gebruikmaking van een sterk zure
of sterk alkalische katalysator in aanwezigheid van een nietionogeen of
gemengd nietionogeen-anionogeen emulgatorsysteem.

10 In combinatie met de kationogene weefselverzachter
hebben anionogeen of nietionogeen geëmulgeerde polysiloxanen in verdunde
oplossing in water neiging tot aggregatie ten gevolge van de aantrekking
tussen de negatief of niet geladen emulgator en de positief geladen weefsel-
15 verzachter. Als men echter voorziet in een polysiloxanemulsie met een
soortgelijke lading als die van de weefselverzachter, zou dit effect
kunnen worden verminderd, terwijl men gelet op de neiging tot het elkaar
afstoten van de geladen polysiloxandruppeltjes een verdere vermindering
zou kunnen verwachten.

Aldus behelst bij de uitvinding het polysiloxanbe-
20 standdeel een polysiloxan van kationogene aard, dat wordt gedefinieerd als

- a. een in hoofdzaak lineair di C_1-C_5 alkyl- of
 C_1-C_5 alkylarylsiloxan met een viscositeit bij
25 $25^{\circ}C$ van tenminste 100 centistokes, bereid door
emulsiepolymerisatie onder gebruikmaking van een
kationogene oppervlakteactieve stof als emulgator,
- b. een α,ω -digekwaterniseerd C_1-C_5 alkyl of C_1-C_5
alkyl, arylsiloxanpolymeer of
- c. een aminofunctioneel di C_1-C_5 alkyl of alkylaryl-
30 siloxanpolymeer, waarin de aminogroep gesubstitueerd
en gekwaterniseerd kan zijn en waarin de substitu-
tiegraad (d.s.) tussen 0,001 en 0,1, bij voorkeur
tussen 0,01 en 0,75 ligt.

a. Kationogeen emulsie gepolymeriseerde siloxanen.

35 Kationogeen emulsie gepolymeriseerde siloxanen zijn
in de techniek bekend en kunnen worden bereid door sterke alkalische of

of zure katalyse van siloxanmonomeer of monomeren in aanwezigheid van een kationogene emulgator. Het Amerikaanse octrooischrift 2.891.920 beschrijft algemene werkwijzen voor dergelijke polymerisatie en voorbeelden 1 - 6 geven specifieke bijzonderheden over de vereiste reactieomstandigheden.

5 Het siloxanmonomeer kan elk lager dialkylsiloxan zijn, bijvoorbeeld dimethyl-, diethyl-, dipropyl- of ethylbutylsiloxan of alkylarylsiloxan als methylfenylsiloxan of ethylfenylsiloxan. Als uitgangsstof voor emulsie polymerisatie gebruikt men echter bij voorkeur normaliter een cyclisch trimeer of tetrameer van het gewenste siloxan.

10 Als emulgator kan men allerlei kationogene oppervlakteactieve stoffen gebruiken, bijvoorbeeld:

Alifatische vetaminen en hun derivaten als dodecylamineacetaat, octadecylamineacetaat en acetaten van de aminen van talkvetzuren, homologen van aromatische aminen met vetketens als dodecylaniline, 15 vetamiden, heterocyclische alifatische diaminen/als undecylimidazolinium, derivaten, vetaminen, afgeleid van digesubstitueerde aminen als oleylaminediethylamine, derivaten van ethyleendiamine, kwaternaire ammoniumverbindingen als dioctadecylmethyllummoniumchloride, didodecylmethyllummoniumchloride en dihexadecyldimethyllummoniumchloride, amidederivaten van aminoalkoholen 20 als β -hydroxyethylstearylamide, aminezouten van vetzuren met lange keten, kwaternaire ammoniumbases, afgeleid van vetamiden van digesubstitueerde diaminen als oleylbenzylaminoethyleendiethylaminehydrochloride, kwaternaire ammoniumbases van de benzimidazolinen als methylheptadecylbenzimidazolhydrobromide, basische pyridiniumverbindingen en hun derivaten als 25 cetylpyridiniumchloride, sulfoniumverbindingen als octadecylsulfoniummethylsulfaat, kwaternaire ammoniumderivaten van betaïne als betaïneverbindingen van diethylaminoazijnzuur en octadecylchloromethylether,

condensatieproducten van stearinezuur en diethyleendiamine, polyethyleendiaminen en polypropanolpolyethanolaminen.

30 Men kan de emulgator goed gebruiken in een hoeveelheid van 1-10 gew.% van het siloxan, bij voorkeur 2-5 gew.%.

De voor de polymerisatie van het siloxan gebruikte katalysator is bij voorkeur een alkalische katalysator als een alkalihydroxyde of een kwaternair ammoniumhydroxyde met de formule $(R^O)_4N^+OH^-$. In dergelijke ammoniumhydroxyden kunnen de groepen R^O waterstof of alkylradikalen 35 als methyl, ethyl, propyl, butyl, isobutyl, decyl of octadecyl, of aralkyl-

24.000

radikalen als benzyl, of hydroxyalkylradikalen als hydroxyethyl, hydroxypropyl of hydroxybutyl voorstellen.

Liefst is de katalysator een kwaternair ammoniumhydroxyde met tenminste een radikaal met een keten van tenminste 12 koolstofatomen, welke stof ook als emulgator dient. Kwaternaire ammoniumzouten met lange alkylketens verdienen ook de voorkeur als emulgatoren, in het bijzonder dilange alkyl, di-lagere alkylkwaternairen als ditalkalkyldimethylammoniumchloride (DTDMAC), in de handel verkrijgbaar bij Armour Chemical Company als Arquad 2HT en imidazoliniumderivaten als methyl C_{18} alkylamidoethyl, C_{18} alkylimidazoliniummethosulfaat, in de handel verkrijgbaar bij Ashland Chemical Company als Varisoft 475.

De hoeveelheid katalysator, die men gebruikt, hangt van het gebruikte type katalysator af. Zure katalysator worden gewoonlijk in grote hoeveelheden gebruikt, bijvoorbeeld 15 gew.% of meer van de waterfase van de emulsie. Alkalische katalysatoren worden daarentegen in kleinere hoeveelheden gebruikt, bijvoorbeeld 0,001 tot 10, bij voorkeur 0,1 tot 5 gew.% van het siloxanmonomeer.

Emulsiepolymerisatie van dimethylsiloxan onder gebruikmaking van DTDMAC als emulgator.

Bij een goed voorbeeld van een bereiding hydrolyseerde men dichloordimethylsiloxan eerst tot octamethylcyclotetrasiloxan onder gebruikmaking van de werkwijze van Patnode and Wilcock in JACS 68, blz. 358 - 363 (1946). Daarna voegde men 15 gram van deze stof toe aan een mengsel van 131 gram 1 % ditalkdimethylammoniumchlorideoplossing in water en 3,75 gram tetrabutylammoniumhydroxyde in de vorm van een 40 % oplossing in water. Men roerde dit mengsel tijdens de toevoeging van de bestanddelen met een Silverstonelaboratoriumemulgatormengser en roerde, nadat alles was toegevoegd het reactiemengsel nog 15 minuten met een ultrasone vibrator. Na 18 uur of 80°C neutraliseerde men de emulsie en precipiteerde de polydimethylsiloxanolie uit het reactiemengsel door toevoeging van 500 ml ethylalkohol en droogde de olie daarna met nog meer alcohol alvorens maar ter verwijdering van alle vluchtige stoffen onder hoog vacuum op 75°C te verhitten. De viscositeit van het polysiloxan werd bepaald op 2.000 centistokes door meting van zijn stroomsnelheid onder de zwaartekracht tussen twee merkstrepen op een geijekte buis. Dit tijd, die een

bepaalde hoeveelheid voor het stromen langs de buis nodig heeft, werd in viscositeit omgerekend onder gebruikmaking van een ijkcurve, die met technische polysiloxanen van bekende viscositeit was opgesteld.

Onder gebruikmaking van bovenbeschreven polymerisatiemethode verkreeg men stabiel 10 % polydimethylsiloxanemulsies en men bereikte equivalente resultaten bij herhaling van de werkwijze onder gebruikmaking van cetyltrimethylammoniumbromide of het imidazolinederivaat Varisoft 475 als emulgator.

10 b. α - ω -gekwaterniseerde polysiloxanen.

Men kan de bereiding van α , ω -gekwaterniseerde siloxanpolymeren handzaam uitvoeren onder gebruikmaking van de werkwijze van het Britse octrooischrift 1.006.729. Volgens deze werkwijze laat men een met alkylhalogenidegroepen afgestopt polysiloxan, waarin de halogeena-
15 atomen door tenminste 3 koolstofatomen van de nabijzijndste siliciumatomen zijn gescheiden, met een tertiair amine reageren tot een α , ω -gekwaterniseerd siloxanpolymeer. Teneinde het polysiloxan, waarvan men uitgaat, te leveren, voert men normaliter een oplossingspolymerisatie uit onder verkrijging van een polymeer met het geëigende molekulgewicht
20 en beëindigt de polymerisatiereactie met een ω -halogeenalkyldimethylsilanol.

Als reeds gezegd kan het polysiloxan een polydi-
(C_1 - C_5)alkyl- of (C_1 - C_5)arylsiloxan zijn, bij voorkeur een polydimethylsiloxan en het tertiaire amine kan elk alkyl, aryl of gemengd
25 alkyl en arylmateriaal zijn. Voorbeelden zijn trimethylamine, cetyldimethylamine, pyridine en fenyltrimethylamine.

Bereiding van een α - ω -dipyridiniumpolydimethylsiloxan.

Een goed voorbeeld van polysiloxanen uit deze reeks
30 is de polymerisatie van 23,2 gram octamethylcyclotetrasiloxan in aanwezigheid van 0,9 ml geconcentreerd zwavelzuur en 2,5 gram 1,3-bis-2,3-chloorpropyltetramethyldisiloxan. Men schudde het mengsel 48 uur bij kamertemperatuur in een afgedichte kolf, waarna men 5 ml water toevoegde en de kolf nog een uur schudde. De verkregen emulsie werd gesplitst
35 door toevoeging van 50 ml diethylether, waarna men de organische laag tweemaal waste, telkens met 30 ml gedestilleerd water, boven natriumbi-



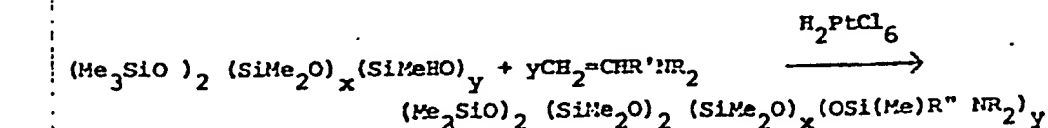
carbonaat en magnesiumsulfaat droogde en filtreerde. Afdamping van het filtraat ter verwijdering van de ether leverde 23 gram heldere olie met viscositeit 100 centistokes op. NMR-onderzoek van de olie wees uit, dat zij overeenkwam met een polymeer met 36 siloxaneenheden.

- 5 Vervolgens verwarmde men 10 gram van het bovenbe-
reide α, ω -bis(3-chloorpropyl)polysiloxan 36 uur bij 120°C in 10 ml. pyri-
dine aan een terugvloei-koder. Men destilleerde overmaat pyridine onder
verlaagde druk af, waarbij men een bruine viskeuze olie overhield. Deze
werd daarna opgelost in tolueen, en gewassen met water en de tolueenlaag
10 werd gedroogd en afgedampt ter verwijdering van tolueen. NMR-spectraal
analyse gaf een mate van protoneactiviteit, overeenkomend met 70-80 %
van de theoretische opneming van pyridine.

- Men bereidde 10 % emulsies in water van het poly-
siloxanproduct door mechanische emulgering onder gebruikmaking van een
15 geëthoxyeerde lineaire alcohol als emulgator (Dobanol 45E4, een lineaire
 C_{14} - C_{15} alkoholtetraethoxylaate, geleverd door Shell International
Chemicals Limited) met een siloxangehalte van 20 gew. %.

c. Amino functionele lineaire polysiloxanen.

- 20 Men kan amino functionele lineaire polysiloxanen
bereiden volgens de algemene werkwijze, beschreven in het Britse octrooi-
schrift 1.339.906 op blz. 3, regels 78-108, blz. 4, regels 1-65 en blz. 3,
regels 3-14. Bij deze werkwijze laat men een hydrosiloxan in aanwezigheid
van een platina-katalysator reageren met een alkenylgroepbevattende ter-
25 tiair amine volgens de vergelijking



- 30 waarin $x = 10$ tot 100 , $y = 10$ tot 20 , R methyl, ethyl of fenyl voorstelt,
 R' een rechtstreekse binding of een tweewaardige organische groep met
1-16 koolstofatomen, die vrij is van alifatische onverzadiging voorstelt
en R'' een tweewaardige organische groep met 2-18 koolstofatomen, die vrij
35 is van alifatische onverzadiging voorstelt.

Men kan het product van bovenstaande reactie kwaterni-

04.000

seren door verdere reactie met een alkylhalogenide of in het hydrochloride omzetten door aanzuring met zoutzuur.

Bereiding van polydimethylsiloxan, gesubstitueerd met dimethylaminopropylgroepen.

5 Bij een goed voorbeeld van een bereiding loste men 50 gram dimethylmethylwaterstofsiloxanopolymeer, dat 76 dimethylsiloxaneenheden en 6 hydroxymethylsiloxaneenheden bevatte, op in 50 ml toluen, dat een spoor chloorplatinazuur bevatte. Men roerde het mengsel onder
10 stikstof bij 80°C, voegde druppelsgewijze 5,18 gram N,N-dimethylallylamine in 10 ml toluen toe, terwijl men de reactietemperatuur op 80-90°C hield en roerde het mengsel nog 2 uur, waarna men afkoelde. Men voegde natriumcarbonaat toe ter neutralisatie van eventueel overgebleven zuur en filtreerde het mengsel en dampte het ter verwijdering van oplosmiddelen
15 in op een roterende verdampers onder achterlating van een lichtgele, laag viskeuze vloeistof. NMR-analyse toonde de vorming aan van polydimethylsiloxan, dat dimethylaminopropylgroepen bevatte in een hoeveelheid, overeenkomend met een reactieverloop van 80 % en een substitutiegraad (d.s.) van 0,06.

20 Men roerde 20 gram van het reactieproduct in 100 ml 1:1 mengsel van dichloormethaan en isopropanol en voegde bij kamertemperatuur langzaam 1,3 ml geconcentreerd HCl (11,2M) in 10 ml van hetzelfde oplosmiddelmengsel toe. Na afdamping van het oplosmiddel hield men een licht gekleurde vaste stof over en NMR-analyse toonde aan, dat deze
25 stof een protonverhouding had, die dichtbij de voor het hydrochloriderivaat verwachte waarde lag, zonder waarneembaar gehalte aan uitgangsstof. Men verwerkte het siloxanopolymeer daarna tot een 10 % emulsie in water onder gebruikmaking van 20 %, berekend op het siloxan, nietionogene emulgator (Dobanol 45E4, een lineaire C₁₄-C₁₅ alkohol, die 4 molen ethyleenoxyde bevat, geleverd door Shell International Chemicals Limited).

30 Men gebruikte een soortgelijke experimentele methode als boven voor het bereiden van polydimethylsiloxanen met respectievelijk 40 siloxaneenheden en een substitutiegraad van 0,04 en 72 siloxaneenheden met een substitutiegraad van 0,015.

35 De concentratie van de dispersies in water (onder welke uitdrukking ook oplossingen vallen), die de preparaten van de uit-

vinding vormen, is niet kritisch en wordt door praktische overwegingen beheerst. Aldus moeten de dispersies geconcentreerd genoeg zijn om verspilling van transportkosten te voorkomen, maar moeten toch voldoende water bevatten om het polysiloxanbestanddeel in geëmulgeerde vorm te houden en voor gerakkelijke toevoeging aan een bad voldoende vloeibaar te zijn. Gewoonlijk is een gehalte van 1 tot 20, in het bijzonder 3-10 gew.% van componenten a. en b. samen handzaam. Aldus kunnen de preparaten verkeren in de vorm van een dispersie op oplossing in water van tamelijk lage viscositeit (te weten 200 centistokes of minder) of van een pasta, creme of gel. Als reeds gezegd moet de gewichtsverhouding van het siloxangedeelte van component b. tot het kwaternaire verzachtende bestanddeel van component a. 20:1 tot 1:500, normaliter 5:1 tot 1:100, bij voorkeur 2:1 tot 1:10 en liefst 1:1 tot 1:3 bedragen.

15 Eventuele bestanddelen.

De dispersies in water kunnen andere bestanddelen bevatten, bijvoorbeeld nietionogene emulgeerhulpmiddelen, die men gebruikt in hoeveelheden in de orde van 1 gew.% ter bevordering van de dispersie van de gewoonlijk slechts oplosbare kationogene verzachters. Men kan een groot aantal verschillende nietionogene emulgatoren voor dit doel gebruiken, bijvoorbeeld als worden beschreven in het Duitse Offenlegungsschrift 2.500.111. Er werd ook gevonden, dat het gebruik van emulgatoren soms gewenst is ter bevordering van de dispersie van de polysiloxanen in de preparaten van de uitvinding, vooral als men tamelijk hoog viskeuze polysiloxanen gebruikt.

Sterk de voorkeurverdienende eventuele bestanddelen zijn ook nietionogene weefselbehandelingsmiddelen als de partiële vetzuuresters van een-waardige of veelwaardige alcoholen of anhydriden daarvan met 1 tot 8 koolstofatomen in de alcohol. In deze verbindingen moet de vetzuurester tenminste 1, liefst tenminste 2 vetacylgroepen hebben. Het alkylgedeelte van de ester kan ethyleenglycol, glycerol, diglycerol, xylitol, saccharose, erytritol, pentaerytritol, sorbitol of sorbitan zijn, waarbij sorbitanesters met name de voorkeur verdienen.

Het vetzuurgedeelte van de ester bestaat normaliter uit een vetzuur met 12 tot 22 koolstofatomen, bijvoorbeeld laurinezuur, myristinezuur, palmitinezuur, stearinezuur en beheenzuur.

Van deze esters verdienen de glycerylesters van stearinezuur, in het bijzonder glycerylmonostearaat en de sorbitanvetzuuresters, die veresterde dehydratatieproducten zijn van sorbitol, de hoogste voorkeur.

Deze sorbitanvetzuuresters worden beschreven in de
5 Nederlandse octrooiaanvraag 76 . Nietionogene wasverzorgingsmiddelen van dit type worden normaliter gebruikt in hoeveelheden van 1-5, bij voorkeur 2-4 gew.% van het preparaat.

Andere voorkeursbestanddelen zijn pyrodextrinen als Britse gom en witte dextrine en gesubstitueerde dextrinen als dextrinefosfaten, kationogene dextrinen en dextrinepyrrolidoncarbonzuur met een
10 substitutiegraad van 0,01 tot 2,0, bij voorkeur 0,05 tot 1,5. Een kationogene dextrine, die de voorkeur verdient, is een witte dextrine, die met glycidyltrimethylammoniumchloride gereageerd heeft tot een substitutiegraad in het dextrinemolekuul van 0,1 tot 1,0. Men gebruikt de dextrinen
15 in hoeveelheden van 0,5 tot 5 gew.% van het preparaat, bij voorkeur 1 tot 3 gew.%.

Er kunnen geen waterzijnde, met water vermengbare oplosmiddelen aanwezig zijn en andere viscositeitsregelaars, bijvoorbeeld geringe hoeveelheden elektrolyten. Andere eventuele bestanddelen zijn ge-
20 eigende optische bleekmiddelen, fungiciden en germiciden, kleurstoffen of ondoorzichtigmakende middelen en parfums.

Voorkeurs^Bpreparaten van de uitvinding bevatten; berekend op het gewicht 2-4 % ditalkdimethylammoniumzout, 1-2 % lineair polydimethylsiloxan, bereid door emulsiepolymerisatie in aanwezigheid van
25 een kationogene emulgator en 1-2 % kationoogeen pyrodextrine, bijvoorbeeld een witte dextrine, gemodificeerd met glycidyltrimethylammoniumchloride tot een substitutiegraad van 0,8-0,9. Andere preparaten bevatten bijvoorbeeld 3-6 % van een N-stearyl-N-methyl-N'-dimethyl-1,3-propaandiaminezout of een volledig gekwaterniseerd derivaat daarvan, 1-2 % polydimethyl-
30 siloxan met een viscositeit van 100-3000 centistokes, gepolymeriseerd met een nietionoogeen-anionoogeen emulgatorsysteem en 2-5 % glycerylmonostearaat. Eventuele extra bestanddelen bevatten 1-3 % ongemodificeerde witte dextrine en 2-4 % verzachtende kwaternaire ammoniumverbinding als DTDMAC.

35 Bij het gebruik neemt men de preparaten van de uitvinding normaliter in een zodanige concentratie op in een waterbad, dat de

24200

bestanddelen van de preparaten in de bovengedefinieerde verhoudingen bevat, dat er 20 tot 1000 gew.dln/mln componenten a. en b. samen aanwezig is, waarvan tenminste 10 dln/mln component b. is. Bij voorkeur bevat het bad 50 tot 200 dln/mln componenten a. en b. samen, waarvan tenminste 15 en
5 ten hoogste 150 dln/mln component b. is.

De uitvinding heeft ook betrekking op een werkwijze voor het behandelen van textielgoederen en de aldus behandelde textielgoederen, waarbij men deze goederen in een dergelijk bad dompelt.

De textielgoederen kunnen bij elke gelegenheid in een
10 dergelijk bad worden gedompeld en daarna worden gedroogd, maar normaliter is deze behandeling beoogt als laatste spoeling na een wasprogramma.

Thans volgen enig voorbeelden van preparaten van de uitvinding, die werden beoordeeld onder gebruikmaking van de volgende proe-ven:

15 Toepassing van het product:

Men behandelde schone proeflappen van katoen of ander weefsel in een huishoudwasmachine. Hetzij een gehele standaardlading bestond uit proeflappen, hetzij men voegde extra schone weefsels toe ter
20 aanvulling van de lading. Men stelde het machineprogramma zodanig in, dat de waslading gedurende 20 minuten in een sop van het proefproduct in water zachtjes werd beroerd (als bij een rolwasprogramma) en daarna werd gecentrifugeerd.

25 Kreukproef.

Men vergeleek behandelde proeflappen met een standaardserie van 10 plastic nagebootste proeflappen van verschillende graad van verkreukeling (American Association of Textile Chemists and Colourists Threedimensional durable press replicas for use with AATCC Test 124).
30 Een beoordelingscijfer 10 betekent uitstekend, een beoordelingscijfer 1 slecht. Een beoordelingsgraad van 5-7 werd geacht ongeveer zodanig kreukvrij te betekenen, dat een huisvrouw strijken overbodig acht.

Strijkbaarheidsproef.

35 Dit werd beoordeeld door een aantal beoordelaars onder gebruikmaking van een Scheffeanalyse ter verkrijging van beoordelings-

24200

cijfers (psu) en een "maatstaf", d.w.z. minste betekenisvolle verschil bij 95 % waarschijnlijkheid.

Proef op eindresultaat.

5 Een visuele voorkeur, beoordeelt als boven in psu.

Zachtheidsproef.

Een gevoelsmatige voorkeur, beoordeeld als boven in psu.

10

Droging van het wasgoed.

De gecentrifugeerde proeflappen werden gedroogd door ze op te hangen in het laboratorium (statische droging) of in een tuimelende droger te brengen.

15

Voorbeeld I

Men vergeleek dispersies in water, die bevatten:

A. ditalkdimethylammoniumchloride (DTDMAC) 6 gew.%, overeenkomend met het gehalte, dat men aantreft in in de handel verkrijgbare, aan het spoelwater toe te voegen wasverzachters.

20

B. DTDMAC 4 %, polysiloxan 2 % (T4-2402 - Trade Descriptor - Dow Corning), volgens de uitvinding.

De concentratie in het spoelbad gaf 120 dln/mln actief bestanddeel of actieve bestanddelen. Het polysiloxan T4-2402 was een lineair polydimethylsiloxan met een viscositeit van 12.000 centistokes bij 25°C en was geleverd in de vorm van een emulsie in water, gestabiliseerd door een mengsel van nietionogene en anionogene emulgator.

30 Proef 1 - Statische droging.

Kreuk: Geen voordeel bij behandeling B ten opzichte van A.

Strijkbaarheid: B verdient duidelijk de voorkeur boven A met 1,2 psu.

Eindresultaat: B verdient de voorkeur boven A met 0,23 psu (niet betekenisvol bij 95 % betrouwbaarheid.)

35 Zachtheid: Voorkeur voor B boven A met 0,5 psu (niet betekenisvol bij 95 % betrouwbaarheid).

24200

Proef 2 - Gedroogd met tuimeling.

<u>Spoelbehandeling</u>	<u>Kreukbeoordeling</u>				<u>Zachttheid</u>
	<u>Theedoeken</u>		<u>Kussenslopen</u>		
	<u>Programma</u>		<u>Programma</u>		
	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	
Water	2,5	2,0	2,2	2,0	-1,85
A	3,1	3,0	2,6	3,0	+0,83
B	3,7	3,6	3,0	3,7	+0,25

maatstaf
= 0,62

maatstaf
= 0,62

Dit toont een duidelijke verbetering ten aanzien van de kreuk bij enig verlies van zachttheid, hoewel dit klein is vergeleken bij het totale verzachttingseffect, d.w.z. het voordeel boven "water".

Proef 3 - Statische droging onder gebruikmaking van andere soorten

Dow Corning polysiloxanen in plaats van "T4-2402".

	<u>Preparaat</u>	<u>Preparaat B met polysiloxantype:</u>		
		<u>RD emulsie</u>	<u>FF414</u>	<u>FS1265</u>
Kreuk	1,9	1,3	1,7	1,8
Strijkbaarheid	-0,1	-0,4	-0,1	+0,6
Zachttheid (badstof- handdoeken)	0	0	-0,5	+0,4
Eindresultaat	+0,1	-0,3	0	+0,1

RD emulsie is een verknoopt polysiloxan buiten het kader van de uitvinding.

FF414 is een in water oplosbaar polysiloxan, waarvan wordt aangenomen, dat het een copolymeer buiten het kader van de uitvinding is.

FS1265 is een schuimwerkingtegengaannd gefluoreerd polysiloxan, waarvan wordt verwacht dat het olie en water enigszins afstoot.

Van deze drie polysiloxanen hadden RD emulsion and FF414 weinig waarde, FS1265 was de beste en was in het algemeen bij deze proeven equivalent met het polysiloxan T4-2402 van proeven 1 en 2.

Proef 4.

Bij een verdere proef op strijikbaarheid, verdiende DTDMAC alleen duidelijk de voorkeur (1 psu - maatstaf = 0,92) ten opzichte van DTDMAC/RD Emulsion en werd gelijkwaardig beoordeeld met DTDMAC/FF414, terwijl DTDMAC/FS1265 de voorkeur verdienende (1,2 psu) boven DTDMAC alleen.

Proef 5.

Polyester/katoen kussenslopen, gedroogd door tuimeling.

10

<u>Spoelpreparaat</u>	<u>Kreuk</u>		
	<u>Wasprogramma 1</u>	<u>Wasprogramma 2</u>	<u>Wasprogramma 3</u>
A 6 % DTDMAC	3,8	3,9	3,9
B 4 % DTDMAC +			
15 2 % polysiloxan	4,4	4,1	4,5
T4-2402			

Proef 6 - Vuilafstoting.

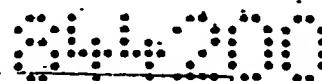
Men gebruikte katoenen en polyester-katoen (p-c) proeflappen voor een spoelbehandeling in:

- a. water,
- b. een dispersie van 2,8 gram DTDMAC in 32 liter water,
- c. een dispersie van 1,8 gram DTDMAC, +0,9 gram polysiloxan FS1265 in 32 liter water,

gevolgd door droging en een tweede soortgelijke behandeling. Daarna bevlekte men series van de lappen met vuile motorolie (DMO) of met gekleurde olijfolie (DOO) door deze oliën uit een pipette te laten druppelen (drie druppels per vlek). Men zag, dat de vlekken zich op met preparaat c. behandelde lappen verder uitspreidden dan op de lappen, die behandeld waren met preparaat b, maar niet zover als op de blanco lappen, die behandeling a hadden ondergaan.

Men speldde de lappen daarna op katoenen theedoeken en waste ze in een huishoudwasautomaat onder gebruikmaking van 120 gram in de handel verkrijgbaar wasmiddel voor de grote was ("BOLD" van Procter & Gamble Limited) in 17 liter sop. Zij werden daarna op reinheid beoordeeld

35



door een groep beoordelaars onder gebruikmaking van een Scheffeanalyse.
In de onderstaande tabel worden de met preparaat (c) voorbehandelde lappen
vergeleken met die, behandeld met water (a) en DTDMAC (b). Positieve ge-
tallen betekenen een voordeel voor de voorbehandeling met preparaat (c).

5	Resultaten van 60° was			
	groep beoorde- laars			
10			verschil (psu)	
	Materiaal/vuil	t.o.v. water	t.o.v. DTDMAC	Maatstaf
		(a)	(b)	
	Katoen/DMO	3,18	1,05	0,49
	Katoen/DOO	3,51	0,28	0,46
	P-C/DMO	0,91	2,49	0,80
	P-C/DOO	1,71	-1,22	0,80
15	40° was			
	Katoen/DMO	3,19	1,43	0,80
	Katoen/DOO	2,30	0,22	0,40
	P-C/DMO	0,96	1,89	0,37
20	P-C/DOO	1,91	-0,29	0,80

Voorbeeld II

Vergelijking van polysiloxantypen.

Men vergeleek de werking van een gewone, nietionogene
25 emulsie gepolymeriseerde polysiloxan Ax met die van twee kationogene poly-
siloxanen Bxx en Cxxx door elk bij een concentratie van 0,2 % in een spoel-
bad op katoenen lappen toe te passen. De katoenen lappen werden gedroogd
en daarna beoordeeld op strijkbaarheid, eindresultaat na het strijken en
zachtheid. De resultaten zijn onder uitgedrukt in psu ten opzichte van de
30 cijfers voor polysiloxan A.

xA is een polydimethylsiloxan met een viscositeit
van 60.000 centistokes, bereid door emulsiepolymerisatie onder gebruik-
making van een mengsel van nietionogene en anionogene emulgator.

xxB is een aminofunctionele polysiloxan met mole-
35 kuulgewicht 6500, dat 75 dimethylsiloxaneenheden en 6 siloxaneenheden,
waarin een methylgroep is gesubstitueerd door een groep met de formule

24200

$-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{N}^+\text{Me}_2\text{HCl}^-$ bevat.

xxxC is een α,ω -dipyridiniumpolysiloxan met molekul-
gewicht 3000.

	<u>B t.o.v. A</u>	<u>C t.o.v. A</u>	<u>Maatstaf</u>
5 Strijkbaarheid	+ 0,8	+ 1,75	1,1
Eindresultaat na strijken	+ 1,5	+ 1,03	0,79
Zachtheid	+ 0,7	+ 0,35	0,78

10 Deze proef had plaats bij afwezigheid van een katio-
nogene verzachter en laat de voordelen zien van de versterkte afzetting
van de twee kationogene polymeren.

Vergelijking van kationogene verzachters + polysiloxanen van verschillend

15 emulsietype.

Men bereidde een aantal verzachtingspreparaten op
waterba-sis van de volgende samenstelling (percentages zijn betrokken op
het/gewicht):

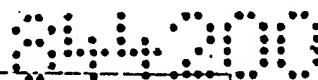
- 20 I. 6 % DTDMAC + 3 % polysiloxan A
II. 6 % DTDMAC + 3 % polysiloxan B
III. 6 % DTDMAC + 3 % polydimethylsiloxan met een vis-
cositeit van 40.000 centistokes, bereid door emul-
siepolymerisatie met een kationogene emulgator
(DTDMAC) aanwezig in een hoeveelheid van 10 % van
25 het polysiloxan.

Men gebruikte elk preparaat in een concentratie van
0,2 % bij een spoelgang ter behandeling van katoenen badstoflappen, die
men daarna droogde en beoordeelde op zachtheid. De resultaten in psu,
zijn onder weergegeven in termen van de voordelen van preparaten II en III
30 ten opzichte van preparaat I.

<u>II</u>	<u>III</u>
+ 0,4	+ 0,8
+ 0,1	+ 0,8

35

De maatstaf voor deze proeven bedraagt bij 95 % be-



trouwbaarheid 0,8 psu, zodat men ziet, dat preparaat III betekenisvol beter is dan preparaat I voorwat betreft de verzachtende werking.

Vergelijking van polysiloxanen met verschillende viscositeiten.

5 Men onderzocht de invloed van de viscositeit van het polysiloxan op de mate van kreukvorming, de strijkbaarheid en het eindresultaat na het strijken op katoenen theedoeken, die met preparaten van de uitvinding waren behandeld, voor een aantal polydimethylsiloxanen, bereid door emulsiepolymerisatie onder gebruikmaking van een kationogene emulgator.

10 Men bereidde zeven preparaten op water-basis, die elk 6 % DTDMAC en 3 % polysiloxanemulsie, gepolymeriseerd in aanwezigheid van 1 % DTDMAC, berekend op het polysiloxan, bevatten. De siloxanpolymeren varieerden in viscositeit van 1000 tot 170.000 centistokes. Men bracht de preparaten in een concentratie van 0,2 % aan op de weefsels onder nabootsing van een laatste spoelgang bij een gewoon wasprogramma, waarna men
15 het behandelde weefsel aan de lucht liet drogen en liet beoordelen door een groep beoordelaars. Bij een dergelijke beoordeling door een groep beoordelaars is een verschil tussen weefsels van 0,5 beoordelingseenheden (psu) in kreukvorming normaliter waarneembaar door de huisvrouw, terwijl
20 voor strijkbaarheid en eindresultaat na het strijken een verschil in beoordelingseenheden tussen twee weefsels van 0,75-1,0 in het algemeen nodig is voor een waarneembaar verschil.

De resultaten zijn onder weergegeven, geïndexeerd op de beoordelingscijfers, verkregen met een kationoogeen geëmulgeerd polysiloxan met een viscositeit van 170.000 centistokes.
25

	<u>Kreuk</u>	<u>Strijkbaarheid</u>	<u>Eindresultaat na strijken</u>
170.000	0	0	0
100.000	+ 0,2	0	+ 0,5
30 40.000	+ 0,3	+ 0,1	- 0,2
20.000	+ 0,4	+ 0,8	+ 1,2
8.000	+ 0,6	+ 0,7	+ 1,7
3.700	+ 0,6	+ 1,1	+ 2,1
1.000	+ 0,5	+ 0,8	+ 1,3

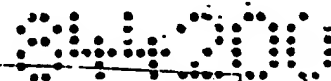
3400

Men ziet dat de werking voor deze parameters verbeterd bij een viscositeitsverlaging van 170.000 centistokes tot een waarde van 3000-20.000 centistokes, waarbij het optimum schijnt te liggen in het gebied van 3000-8000 centistokes.

Voorbeeld III

Men bereidde een aantal preparaten van de uitvinding en beproefde ze op strijkbaarheid, kreukvorming, eindresultaat na strijken en zachtheid onder gebruikmaking van een in de handel verkrijgbare wasverzachters, die 5,8 % ditalkalyldimethylammoniumchloride bevat, als standaard. Positieve cijfers betekenen een voordeel voor het beproefde product en omgekeerd. Een sterretje geeft een betekenisvol verschil aan bij een betrouwbaarheid van 95 %.

	<u>Samenstelling</u>	<u>Hoeveelheid</u>				
		<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>
15	N-talkalkyl, N-methyl, N'-dimethyl-1,3-propaan-diaminehydroacetaat	4	4	4		
20	N-talkalkyl, N-methyl, N'-dimethyl-1,3-propaan-diaminehydrochloride				4	4
	Glycerylmonostearaat	2	2	2	2,5	4,5
25	Releasil 8 (een nietionogene geëmulgeerde polydimethylsiloxan met viscositeit 1000 centistokes)					
	van Dow Corning	2	2	2	2	1,5 ³
	Ongemodificeerde witte dextrine				3,0 ¹	
30	Kationogene pyrodextrine		2,9 ²			
	Strijkbaarheid	+7,8x	+0,82x	+1,2x	+1,2x	+0,92x
	Kreukvorming	+0,32x	+0,04	-0,3x	+0,28	+0,02
	Eindresultaat na strijken		-0,10	-0,26x	+0,3x	+0,22x
	Zachtheid	+0,3			+0,56x	+1,24x



- 5
1. Witte dextrine, geleverd door Remy, België.
 2. Reactieproduct van glycidyltrimethylammoniumchloride met witte dextrine tot een substitutiegraad van 0,85.
 3. Q2-1070, een nietionogeen geëmulgeerd polydimethylsiloxan met viscositeit 350 centistokes van Dow Corning.

10 Men ziet, dat de preparaten van de uitvinding de strijikbaarheid verbeteren en, met een uitzondering, ook de kreuk in het wasgoed voor het strijken en bij het eindresultaat na het strijken verbeteren. Ook de zachtheid van het behandelde wasgoed was beter in die gevallen, waarin deze variabele werd gemeten.

15 Voorbeeld IV

Men bereide een wasverzorgingspreparaat (A), bestaande uit, berekend op het gewicht:

- 20 3 Dln. DTDMAC
- 15 Dln. 10 % emulsie in water van polymethylsiloxan met viscositeit 5000 centistokes, bereid door emulsiepolymerisatie in aanwezigheid van 10 % DTDMAC als emulgator (berekend op het gewicht van het siloxan).
- 25 1,50 Dln. kationogene pyrodextrine, bestaande uit Britse gom, gemodificeerd door reactie met glycidyltrimethylammoniumchloride op een substitutiegraad van 0,07.
- 0,50 Dln. nietionogene emulgator (50:50 mengsel van Tergitol 1553 en 1559, secundaire alkoholethoxylaten van Union Carbide).
- 30 0,35 Dln. kleurstof, parfum en nevenbestanddelen.
- 79,65 Dln. water.

Men vergeleek dit preparaat met een in de handel verkrijgbare wasverzachter op waterbasis (B), die 6 % DTDMAC bevat, op stijikbaarheid, eindresultaat na strijken, kreukvormingtegenstaande werking (te weten uiterlijk voor het strijken), zachtheid en aanvoel/greep, bij kussenslopen van katoen en polyester-katoenmengsel, theedoeken van linnen.

35

000000

katoen en badstof handdoeken.

Men paste elk product toe bij de laatste spoeling van een wasautomaat bij 60°C in water van 21°H, gevolgd door centrifugeren en statisch drogen binnenshuis.

De resultaten zijn onder gegeven in psu, waarbij het slechte resultaat telkens als 0 is aangegeven.

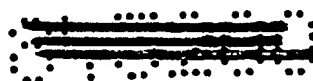
	Katoenen kussenslopen			Polyester- katoenen kussenslopen			Theedoeken		
	B	A	LSD	B	A	LSD	B	A	LSD
Strijkbaarheid	0,00	1,80	0,24	0,00	1,60	0,73	0,00	0,20	0,94
	0,00	1,10	0,69	0,00	1,30	0,61	0,00	0,40	0,66
Eindresultaat na	0,00	0,72	0,90	0,00	0,00	0,69	0,24	0,00	0,94
15 strijken	0,04	0,00	0,75	0,26	0,00	0,80	0,42	0,00	1,03
Kreukvorming	1,85	1,90		3,30	3,85		2,70	2,75	
	1,25	1,35		3,50	3,35		1,35	1,40	
<u>Badhanddoeken</u>									
Zachtheid				0,14	0,00	0,30			
20				0,00	0,26	0,49			

LSD = kleinste betekenisvolle verschil

Aanvoelen/greep werd uitgedrukt in termen van voorkeur van een uit 20 leden bestaande beoordelaarsgroep.

	B	A	geen voorkeur	B	A	geen voorkeur
Katoenen kussenslopen	6	11	3	6	12	2
Polyester-katoenen "	7	8	4	9	9	2
30 Theedoeken	6	12	2	1	16	3
Bandhanddoeken	7	10	3	5	12	3

Men ziet, dat preparaat A volgens de uitvinding betekenisvol beter is ten aanzien van strijkbaarheid en greep/aanvoelen, alsmede voorwat betreft het algehele uiterlijk voor het strijken (kreukvorming) en equivalente resultaten oplevert na het strijken.



CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het bereiden van een textielbehandelingsmiddel in de vorm van een dispersie in water, met het kenmerk, dat men daarin opneemt:

- 5 a. een op weefsel substantieve kationogene verbinding in de vorm van
 1. weefselverzachtend kwaternair ammoniumzout met de algemene formule 1, waarin
 - 10 I. R en R_1 elk een rechte of vertakte $C_{12}-C_{20}$ alkylgroep voorstellen,
 R_2 en R_3 onafhankelijk van elkaar, een C_1-C_3 alkyl of benzyl voorstellen en X een anion voorstelt, of waarin
 - 15 II. R een rechte of vertakte $C_{18}-C_{24}$ alkylgroep voorstelt en R_1 dezelfde betekenis heeft als R_2 en R_3 in I. boven, terwijl R_2 en R_3 bovengenoemde betekenis behouden, of waarin
 - 20 III. R_2 en R_3 samen met het stikstofatoom een heterocyclische 5- of 6-ring vormen en R en R_1 dezelfde betekenis hebben als onder 1. boven, of waarin
 - 25 IV. R_1 , R_2 en R_3 samen met het stikstofatoom een heterocyclische 5- of 6-ring vormen en R een rechte of vertakte $C_{18}-C_{24}$ alkylgroep voorstelt,
 - 30 2. weefselverzachtende imidazoliniumverbinding met de algemene formule 2, waarin R_4 waterstof of een rechte of vertakte C_8-C_{25} alkylgroep voorstelt, R_5 een C_1-C_4 alkylgroep voorstelt, R_6 waterstof of een C_1-C_4 alkylgroep voorstelt, R_7 een rechte of vertakte C_8-C_{25} alkylgroep voorstelt en X^- een anion voorstelt,
 - 35 3. weefselverzachtend, gesubstitueerd polyaminezout met de algemene formule 3, waarin R_8 een rechte of vertakte $C_{10}-C_{22}$ alkylgroep of alkenylgroep voorstelt, R_{10} , R_{11} en R_{12} onafhankelijk van elkaar waterstof, C_1-C_3 alkyl, $(C_2H_5O)_pH$ of $(C_3H_7O)_qH$ voorstellen, waarbij $p + q \leq 20$ ter-



- 5 wijl R_9 dezelfde betekenis heeft als R_8 of als R_{10} , R_{11} en R_{12} , m 0 tot 8 is, n 2 tot 6 is en (X) een of meer anionen voorstelt met een totale lading, die die van de stikstofatomen compenseert,
- 10 4. een polyalkyleeniminazout met de formule 4, waarin R_{13} H of een (C_1-C_4) alkylgroep voorstelt, r een heel getal van 2 tot en met 6 is, s tenminste 2 is en X de boven onder 3. genoemde betekenis heeft, of een mengsel daarvan en
- 15 b. een emulsie van een in hoofdzaak lineair di- (C_1-C_5) alkyl- of C_1-C_5 alkylarylpolysiloxan waarin de alkylgroepen geheel of gedeeltelijk gefluoreerd kunnen zijn en gesubstitueerd kunnen zijn met kationogene stikstofhoudende groepen, terwijl de siloxan een viscositeit van tenminste 100 centistokes heeft,
- 20 bij een gewichtsverhouding van component b. tot component a. van 20:1 tot 1:500.
- 25 2. Werkwijze volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van component b. tot component a. 5:1 tot 1:100 bedraagt.
- 30 3. Werkwijze volgens conclusie 1 of 2, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van component b. tot component a. 2:1 tot 1:10 bedraagt.
- 35 4. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat de gewichtsverhouding van component b. tot component a. 1:1 tot 1:3 bedraagt.
5. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat component a. een di- $C_{16}-C_{18}$ alkyl dimethylammoniumzout is, waarin het anion chloride of methosulfaat is.
6. Werkwijze volgens conclusie 1 tot 4, met het kenmerk, dat component a. een C_1-C_3 alkyl 1- $C_{12}-C_{18}$ alkylamidoethyl, 2- $C_{12}-C_{18}$ alkylimidazoliniumzout is, waarin het anion chloride of

04200

~~04200~~

methosulfaat is.

7. Werkwijze volgens conclusie 1 tot 4, met het kenmerk, dat component a. een digesubstitueerd diaminezout is.

5 8. Werkwijze volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het diaminezout een N-C₁₆-C₁₈ alkyl, N-methyl, N' dimethyl-1,3-propaandiaminezout is, waarin het anion chloride of acetaat is.

10 9. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat component b, bestaat uit een lineaire poly-di(C₁-C₅-alkyl)siloxan, bereid door emulsiepolymerisatie onder gebruikmaking van een kationogene emulgator.

10. Werkwijze volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat de kationogene emulgator een wasverzachtende kationogene oppervlakte-actieve stof is.

15 11. Werkwijze volgens conclusie 9 of 10, met het kenmerk, dat de kationogene emulgator een wasverzachtende oppervlakteactieve kwaternaire ammoniumverbinding is.

20 12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat de wasverzachtende, oppervlakteactieve kwaternaire ammoniumverbinding een di-C₁₆-C₁₈ alkyl dimethylammoniumzout is.

13. Werkwijze volgens conclusie 9-12, met het kenmerk, dat de kationogene emulgator aanwezig is in een hoeveelheid van 0,1 tot 10 gew.% van de siloxan.

25 14. Werkwijze volgens conclusie 13, met het kenmerk, dat de kationogene emulgator aanwezig is in een hoeveelheid van 0,5 tot 5 gew.% van de siloxan.

15. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat component b. een α,ω -digekwaterniseerd lineair Di(C₁-C₅ alkyl)siloxanpolymeer is.

30 16. Werkwijze volgens conclusie 15, met het kenmerk, dat de kwaterniserende groep een aromatisch molecuul is.

17. Werkwijze volgens conclusie 15 of 16, met het kenmerk, dat de kwaterniserende groep pyridine is.

35 18. Werkwijze volgens conclusies 1-8, met het kenmerk, dat component b. bestaat uit een lineair di(C₁-C₅ alkyl)-siloxanpolymeer, waarin 0,001 tot 0,1% van de siloxaneenheden een aminosubstituent bevat.

04.00

~~04.00~~

19. Werkwijze volgens conclusie 18, met het kenmerk, dat de substitutiegraad 0,01 tot 0,75% bedraagt.

5 20. Werkwijze volgens conclusie 18 of 19, met het kenmerk, dat de aminogroep een tertiair amino of het hydrochloride daarvan is.

21. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men in het preparaat bovendien een nietkationogene wasverzachter opneemt.

10 22. Werkwijze volgens conclusie 21, met het kenmerk, dat de nietkationogene wasverzachter een nietionogene wasverzachter is.

23. Werkwijze volgens conclusie 21 of 22, met het kenmerk, dat de nietkationogene wasverzachter een partiële vetacylester is van een eenwaardige of veelwaardige alcohol.

15 24. Werkwijze volgens conclusie 23, met het kenmerk, dat de nietkationogene wasverzachter een glycerylester van stearinezuur of een sorbitanester van stearinezuur is.

20 25. Werkwijze volgens conclusies 21-24, met het kenmerk, dat de nietkationogene wasverzachter aanwezig is in een hoeveelheid van 1-5 gew.% van het preparaat.

26. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men in het preparaat bovendien pyrodextrine opneemt in de vorm van witte of gele dextrine of Britse gom.

25 27. Werkwijze volgens conclusie 26, met het kenmerk, dat men als dextrine een gemodificeerde dextrine gebruikt.

28. Werkwijze volgens conclusie 27, met het kenmerk, dat men als dextrine een kationogene dextrine gebruikt met een substitutiegraad van 0,01 tot 2,0%.

30 29. Werkwijze volgens conclusies 26-28, met het kenmerk, dat de dextrine aanwezig is in een hoeveelheid van 1-5 gew.% van het preparaat.

30. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men in het preparaat 1-20 gew.% componenten a. en b. opneemt.

35 31. Werkwijze volgens conclusie 30, met het kenmerk, dat men in het preparaat 3 tot 10 gew.% componenten a. en b. opneemt.

32. Werkwijze volgens conclusie 31, met het kenmerk,

04:00

~~04:00~~

dat men in het preparaat opneemt:

- a. 2-4% ditalkdimethylammoniumzout en
- b. 1-2% lineair polydimethylsiloxan met een viscositeit van 1000-5000 centistokes, bereid door emulsiëpolymerisatie in aanwezigheid van een kationogene emulgator.

5
33. Werkwijze volgens conclusie 32, met het kenmerk, dat men in het preparaat bovendien 1-2% witte dextrine opneemt, die met glycidyltrimethylammoniumchloride gemodificeerd is tot
10 een substitutiegraad in het dextrinemolekuul van 0,1 tot 1,0.

34. Werkwijze volgens conclusie 31, met het kenmerk, dat men in het preparaat opneemt:

- a. 3-6% N-stearyl, N-methyl, N'-dimethyl-1,3-propaan diaminezuuradditiezout of gekwaterniseerd derivaat daarvan,
- b. 1-2% polydimethylsiloxan met viscositeit 100-3000 centistokes en
- c. 2-5% glycerylmonostearaat.

15
35. Werkwijze volgens conclusie 34, met het kenmerk, dat men in het preparaat bovendien 2-4 gew.% di C₁₀-C₁₈ alkyldimethylammoniumzout opneemt.

36. Werkwijze volgens conclusie 34 of 35, met het kenmerk, dat men in het preparaat 1-3% ongemodificeerde witte dextrine opneemt.

25
37. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men een preparaat bereid in de vorm van een uitgietsbare dispersie in water.

38. Werkwijze volgens een der voorgaande conclusies, met het kenmerk, dat men een preparaat bereidt in de vorm van een
30 gel, pasta of creme.

39. Nieuwe werkwijze als beschreven in de beschrijving en/of de voorbeelden.

40. Werkwijze voor het behandelen van wasgoed, met het kenmerk, dat men het wasgoed dompelt in een bad in water, dat een
35 preparaat bevat, bereid volgens conclusie 1, met dien verstaande dat het bad 20-100 gew.dln/mln. componenten a. en b. samen bevat, waarbij ten-

044200

minste 10 dln/mln component b. is.

41. Wasgoed, behandeld volgens de werkwijze van
conclusie 40.

BRUSSEL de 16-7-1976

Namens: *Procter & Gamble*
European Technical
Center

Namens BUREAU VANDEN NAECHEN

Tung